Ueber die Einwirkung

von

Stickstofftetroxyd auf Oxime

(als Beitrag zur Konstitution der Knallsäure).

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Roland Scholl

aus Würzburg.

Würzburg 1890.

Druck der Bonitas-Bauer'schen kgl. bayr. Hofbuchdruckerei.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Hantzsch, auf dessen Veranlassung diese Arbeit im chem. analyt. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt wurde, spreche ich für Seine in Rath und That mir gewordene freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0110

Das im Jahre 1800 von Howard[1]) entdeckte Knall-Quecksilber und seine Derivate sind Gegenstand vielseitiger und bedeutender Untersuchungen gewesen. Es sei nur an Liebig erinnert, der sich durch seine Arbeiten auf diesem Gebiete in die Wissenschaft einführte.

Für die Knallsäure sind eine Reihe verschiedener Konstitutionsformeln aufgestellt worden. Noch vor Kurzem hatte sich diejenige von Kekulé,[2]) welche das Knall-Quecksilber als Salz des Nitrocyanmethyls $CN.CH_2NO_2$ darstellte, einer allgemeinen Anerkennung zu erfreuen. Seitdem aber fast gleichzeitig durch Carstanjen und Ehrenberg[3]) und durch Steiner[4]) bekannt geworden ist, dass Knall-Quecksilber mit Salzsäure behandelt 2 Moleküle Hydroxylamin abspaltet, hat auch die Kekulé'sche Formel sehr an Wahrscheinlichkeit eingebüsst. Denn, wenngleich durch V. Meyer an den Nitrokörpern der Fettreihe nachgewiesen wurde, dass dieselben mit Mineralsäuren behandelt ihre Nitrogruppe in Form von Hydroxylamin abgeben,[5]) so kann diese Beobachtung, auf das Molekül des Nitroacetonitrils angewandt, doch nur die Entstehung eines Moleküles Hydroxylamins erklären.

Steiner stellte daher eine Formel auf, welche das Knall-

---

1) Philos. Transact. of the Royal Soc. of London for 1800. 204.

2) Ann. Chem. Pharm. 101, 106 und 105, 281.

3) J. für pr. Ch. N. F. Bd. 25. 232.

4) B. 16. 1484.

5) Ann. Chem. Pharm. 180, 163.

Quecksilber als Salz eines Glyoxims mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome erscheinen lässt:

$$\left.\begin{matrix} C = NO \\ \| \\ C = NO \end{matrix}\right\rangle Hg.$$

Diese lässt sich indess, so einfach sie viele der bisher bekannten Thatsachen erklärt, mit der Entstehung des Körpers durch Oxydation einer gesättigten Kohlenstoffverbindung, des Aethylalkohols, nicht ohne weiteres vereinbaren.

Vor einigen anderen Formeln, welche zum Theil diesem Einwande Rechnung tragen, deren Unhaltbarkeit sich indess schon aus oberflächlicher Betrachtung ergibt, verdient diejenige von Divers[1]) Erwähnung, welche die Knallsäure als

Oxyglyoximanhydrid $\left.\begin{matrix} H.\ C=N \\ \| \\ HO.\ C=N \end{matrix}\right\rangle O$ darstellt.

Kekulé hat bekanntlich — und es bildete dies mit eine Hauptstütze für die von ihm aufgestellte Konstitutionsformel — durch die Einwirkung der Halogene auf das Knall-Quecksilber Verbindungen erhalten, von denen wenigstens eine, das Chlorpikrin, mit Sicherheit die Nitrogruppe trägt. Durch Einwirkung von Brom bekam er Dibromnitroacetonitril CN. $CBr_2 NO_2$, mit Jod die analoge Verbindung; Chlor aber wirkte ein unter Bildung von Chlorcyan, Quecksilberchlorid und Nitrotrichlormethan (Chlorpikrin). Auch Schischkow hat aus einem entfernteren Derivat des Knall-Quecksilbers, dem Trinitrocyanmethyl, durch Kochen mit Wasser eine mit Sicherheit die Nitrogruppe tragende Verbindung, das Trinitromethan[2]) erhalten.

Diese Beobachtungen von Kekulé und Schischkow lassen sich indess auch zu Gunsten der Oxim-Formeln in's Feld führen. Denn seit einer Reihe von Jahren sind einige Thatsachen bekannt geworden, welche die durch Oxydation be-

---

[1]) J. of the Chem. Soc. 45, 15.

[2]) Ann. chim. (3) 49. 310.

wirkte Ueberführung der Oximidogruppe = NOH in die Nitrogruppe — NO_2 dargethan haben. Erinnert sei an die Violursäure, welche bei der Oxydation in Dilitursäure übergeht[1]), an die Umwandlung von Chinonmonoxim in p. Nitrophenol[2]), von Chinondioxim in p. Dinitrobenzol[3]). Von besonderem Interesse aber in Bezug auf die Wahrscheinlichkeit der Steiner'schen Oximformel musste der Versuch sein, Oxime der Fettreihe durch Einwirkung von Halogenen bezw. Oxydationsmitteln in Nitrokörper überzuführen. Dieser Gedanke bildete den Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen.

Es wurde zunächst Acetoxim der Einwirkung von Brom unterworfen. Ich erhielt dabei zwar nicht das erwartete Bromnitropropan, wohl aber andere merkwürdige Substanzen, welche zunächst von dem ursprünglichen Ziele ablenkten, dagegen zu einer bequemen Darstellungsmethode der Pseudonitrole führten.[4])

Diese interessanten von V. Meyer[5]) entdeckten Körper gehörten bisher zu den schwierigst zugänglichen Substanzen. Die Umwandlung der sekundären Alkyljodide in die entsprechenden Nitroderivate und deren Nitrosirung zu Pseudonitrolen bilden ebenso umständliche als verlustreiche Operationen. Da ausserdem die erste Phase derselben für die höheren Homologen sehr bald nicht mehr durchführbar ist, so beschränkt sich wohl aus diesem Grunde unsere Kenntniss der ψ-Nitrole auf die beiden ersten Glieder, die der Propyl- und Butylreihe.

Bringt man Brom zu einer alkalischen Acetoximlösung, so bemerkt man sofort die Ausscheidung eines blau gefärbten Oeles, bei welchem indess die blaue Farbe nichts wesentliches

---

1) B. 16. 1134.

2) B. 17. 214.

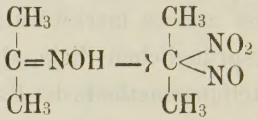
3) Nietzki und Guitermann B. 21. 430.

4) Der auf die Darstellung der ψ-Nitrole bezügliche Theil dieser Arbeit ist bereits B. 21. 506 veröffentlicht worden.

5) Ann. Chem. Pharm. 175. 120 und 180. 133.

ist, sondern durch die Beimengung eines in geringen Mengen mitgebildeten Nebenproduktes bedingt wird. Nach Möhlau und Hoffmann[1]) ist das betreffende Oel im wesentlichen der Unterbromigsäureester des Acetoxims; dieselben erhielten bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim ebenfalls blau gefärbte Oele. Diese so auffällige Blaufärbung liess vermuthen, dass sich bei dem angegebenen Prozesse vielleicht das Propylpseudonitrol in geringer Menge mitgebildet haben könnte, da die Pseudonitrole bekanntlich ihre Lösungen eine intensiv blaue Farbe ertheilen.

Eine derartige partielle Umwandlung von Acetoxim in Propylpseudonitrol



durch unterbromigsaures Natron erscheint nicht unwahrscheinlich; es könnte ein Theil des Acetoxims durch die oxydirende Wirkung des unterbromigsauren Salzes unter Abgabe von Stickstoffoxyden zerfallen und diese letzteren in statu nascendi noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol überführen, in ähnlicher Weise, wie nach V. Meyer schon bei der Einwirkung von Kalilauge auf Nitroäthan durch nachheriges Ansäuern zum Theil Aethylnitrolsäure entsteht.[2])

War obige Vermuthung richtig, so konnte man erwarten, dass sich auch beim Einleiten von Stickstoffoxyden in Acetoximlösung Propylpseudonitrol bilde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

---

[1]) B. 20 1505.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 175. 89.

I. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime.

A. Der Fettreihe.

Propylpseudonitrol $CH_3 . C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix} . CH_3$ aus Acetoxim.

Leitet man Salpetrigsäure-anhydrid in eine aetherische Acetoximlösung — in anderen Lösungsmitteln gelingt die Reaktion nicht oder schlecht[1]) — so beginnen sich nach etwa 20 Minuten aus der dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit Gasblasen von Stickoxyd zu entwickeln. Unterbricht man jetzt das Einleiten, so färbt sich die aetherische Lösung allmählig intensiv blau und nach dem Waschen mit Natronlauge und Abdunsten des Aethers erhält man nahezu chemisch reine Krystalle von Propylpseudonitrol.

Da die Beobachtung des Reaktionsverlaufes zu der Vermuthung führte, dass weniger das Stickstofftrioxyd als vielmehr das demselben beigemengte Stickstofftetroxyd das wirkende Agens sei, so wurde der Versuch mit Stickstofftetroxyd allein angestellt. Beim Einleiten dieses Gases beginnt die Reaktion unter Gasentwicklung sofort; da man indess auch so keinen sicheren Anhaltspunkt für das Ende der Reaktion hat, arbeitet man mit flüssigem Stickstofftetroxyd in berechneten Mengen

---

[1]) Leitet man Salpetrigsäure-anhydrid in eine wässrige Acetoximlösung, so erhält man bei nachherigem Ausaethern und Verdunsten des Aethers ein Oel, aus welchem sich nach 14 tägigem Stehen in baumartig verzweigten Gruppen angeordnete Krystalle ausscheiden. Dieselben wurden nicht weiter untersucht.

und verfährt so, dass man 1 Th. (4 Mol.) Acetoxim in 20 Th. Aether löst und etwas weniger als die berechnete Menge (0,94 Th. = 3 Mol) Stickstofftetroxyd dazu bringt. Diese Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Farbe angenommen hat und kein Gas mehr entwickelt. Man wäscht mit Natronlauge, welche sich hiebei roth färbt, trocknet mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether im Vacuum. Es hinterbleiben farblose Krystalle, die von geringen öligen Beimengungen durch Abpressen auf Thon befreit werden und alsdann das chemisch reine Pseudonitrol vom Schmelzpunkt 76° und mit sämmtlichen von V. Meyer angegebenen Eigenschaften darstellen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_3 H_6 N_2 O_3$
N = 23,69	23,75 pCt.

Man erhält so aus 5 gr. Acetoxim 2 gr., d. i. 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Propylpseudonitrol nach der Gleichung:

$$4\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = NOH + 3\ N_2O_4 = 4\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{<}^{NO_2}_{NO} \\ | \\ CH_3. \end{matrix} + 2\ HO + 2\ NO$$

Die geringe Ausbeute erklärt sich wohl dadurch, dass ein Theil des Acetoxims durch die bei der Reaktion sich bildende Salpeter- und Salpetrige Säure in Aceton und Hydroxylamin zurückverwandelt wird. Letzteres setzt sich mit Salpetriger Säure sofort um in Wasser und Stickoxydul[1]),

$$NH_2\ OH + HNO_2 = 2\ H_2O + N_2O.$$

Das zurückgebildete Aceton geht aber möglicherweise durch weitere Einwirkung von Stickstoffoxyden in Nitrosoaceton[2]) und

---

[1]) V. Meyer Ann. Chem. Pharm. 175. 141.

[2]) Claisen B. 20. 252.

in Isonitrosodiacetonnitrat[1]) über. Für letzteren Umstand spricht besonders die Thatsache, dass Isonitrosodiacetonnitrat mit rother Farbe in Alkalien löslich ist.

Obige Darstellungsmethode des Propylpseudonitrols aus dem zugehörigen Oxim scheint sich auf sämmtliche Homologe ausdehnen zu lassen.

Butylpseudonitrol $CH_3.C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}.C_2H_5$ aus Methylaethylketoxim

entsteht in vollständig gleicher Weise; aus 2 gr. Methylaethylketoxim und 1,6 gr. flüssigen Stickstofftetroxyds erhält man ca. 1 gr. Butylpseudonitrol, was einer Ausbeute von 33 pCt. der theoretischen Menge entspricht. Dasselbe bläut sich zwischen 40 und 50° und schmilzt bei 58°, ist sonach mit dem von V. Meyer und Locher aus sekundärem Nitrobutan erhaltenen[2]) vollständig identisch.

Amylpseudonitrol aus Diaethylketoxim.

Diaethylketoxim $C_2H_5.C = NOH.C_2H_5$, bisher noch nicht bekannt, wird erhalten, wenn man Diaethylketon mit der Lösung berechneter Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Aetznatron nach Zufügen von Alkohol bis zur homogenen Lösung 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler kocht, hierauf den Alkohol abdestillirt und das aus der wässrigen Flüssigkeit ölig ausgeschiedene Oxim in Aether aufnimmt. Beim Destilliren der getrockneten aetherischen Lösung wird das Diaethylketoxim als ein farbloses in Wasser unlösliches Oel vom Siedepunkt 162 bis 163° bei 726 mm erhalten.

2 gr. dieses Oxims und 1,36 gr. Stickstofftetroxyd geben unter den oben angegebenen Bedingungen beim Verdunsten der

---

[1]) Sandmeyer B. 20. 640.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 180. 136.

dunkelblauen, mit Natronlauge gewaschenen, getrockneten aetherischen Lösung reichlich 1 gr., d. i. ca. 35 pCt. der theoretischen Ausbeute dieses bisher noch nicht bekannten

$$\text{Amylpseudonitrols } C_2H_5.\ C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}.\ C_2H_5.$$

Eine Stickstoffbestimmung bewies die vollständige Reinheit des direkt abgepressten Produktes.

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_3$
N = 19,18	19,17 pCt.

Auch dieses höher molokulare Pseudonitrol zeigt noch alle charakteristischen Eigenschaften der Gruppe; im festen Zustande grosse farblose tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 63° bildend, löst es sich insbesondere wie die niederen Homologen mit blauer Farbe in Chloroform und Aether, bläut sich auch vor dem Schmelzen bei 58°.

Octylpseudonitrol aus Methylhexylketoxim.

Das Methylhexylketoxim, analog dem Diaethylketoxim aus gewöhnlichem Methylhexylketon dargestellt, siedet nach meiner Beobachtung zwischen 213 und 214°[1]) bei 725^{mm}. Bei den Versuchen zur Darstellung des zugehörigen Octylpseudonitrols wurde indess auch unter Einhalten aller oben angegebenen Bedingungen nur ein tief blau gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel von sehr intensivem an Rochefort-Käse erinnerndem Geruche erhalten. Dasselbe ist sicher sehr reich an Octylpseudonitrol, denn beim Erwärmen zersetzt es sich plötzlich unter Entwicklung brauner Dämpfe von Stickstoffoxyden. Wahrscheinlich besitzt

---

[1]) Die Angaben von Béhal (Bull. soc. chim. 47. 164), nach welchen das Methylhexylketoxim bei 116—117° und das isomere Caprylaldoxim bei 121—123° sieden sollen, beruhen wohl auf einem Irrthum, resp. Druckfehler; das nächst niedere Homologe Oenanthaldoxim siedet schon bei 195°.

dieses Pseudonitrol einen sehr niederen Schmelzpunkt und wird durch geringe Verunreinigungen am krystallisiren verhindert.

Ein nach dem Eintropfen von Stickstofftetroxyd in die aetherische Methylhexylketoximlösung sich in geringen Mengen ausscheidendes in Wasser lösliches weisses Pulver wurde nicht weiter untersucht.

Bei der leichten Darstellung der Oxime aus dem jetzt so billigen Hydroxylamin dürfte diese Methode zur Gewinnung von Pseudonitrolen derjenigen aus den schwer zugänglichen Nitrokörpern entschieden vorzuziehen sein.

Es stand zu erwarten, dass die **Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime**

B. der aromatischen Reihe

in gleichem Sinne verlaufen werde. Dahin zielende Versuche haben indess gezeigt, dass die Reaktion in der aromatischen Reihe zwar in derselben Richtung verläuft, dass sie aber nicht bei der Bildung der Pseudonitrole stehen bleibt. Sie führt vielmehr zu Körpern, welche den von V. Meyer und Locher zuerst durch Oxydation der Pseudonitrole[1]) erhaltenen Dinitromethanderivaten der Fettreihe zu entsprechen scheinen.

Da beim Behandeln von Acetophenonoxim mit Untersalpetersäure ein nicht zur Krystallisation zu bringendes Oel erhalten worden war, wurde in der Voraussicht aus dem Benzophenonoxim bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper zu erlangen, dieses derselben Reaktion unterworfen.

Diphenyldinitromethan aus Benzophenonoxim.

6 gr. Benzophenonoxim, nach dem von Auwers angegebenen Verfahren[2]) bereitet, werden, in 120 gr. Eiteläther gelöst,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180. 147.

[2]) B. 22. 606.

mit 3,5 gr. Stickstofftetroxyd versetzt. Die so erhaltene braune Lösung bleibt 10 Minuten stehen, wird sodann zur Entfernung von Salpeter- und Salpetriger Säure mit Natronlauge geschüttelt — Benzophenonoxim lässt sich einer ätherischen Lösung nicht oder nur sehr unvollständig entziehen —, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Bei Einhalten dieser Bedingungen erhält man sofort fast reine bis zu 2 cm lange wohlausgebildete tafelförmige scheinbar klinorhombische Krystalle in einer Ausbeute von 5,5 gr. Zur Reinigung werden dieselben in heissem Alkohol gelöst und unter Umrühren mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man erhält den Körper so in glänzenden farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 78—78,5°. Derselbe ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Aether, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol, bildet keine gefärbten Lösungen wie die Pseudonitrole, zersetzt sich aber wie diese bei höherer Temperatur, etwa 98°, unter Gasentwicklung und Abgabe brauner Dämpfe. Hält man die zu seiner Darstellung angegebenen Bedingungen nicht ein, so wird ein Oel erhalten, das je nach Umständen ein Gemisch der neuen Substanz mit unverändertem Benzophenonoxim oder zurückgebildetem Benzophenon darstellt.

Der oben erwähnte alkalische Auszug der aetherischen Lösung enthält ausser Salpeter- und Salpetriger Säure keine fassbaren Produkte.

Die auf gewisse charakteristische Unterschiede in seinem physikalischen Verhalten gegründete Annahme, der Körper gehöre nicht in die Klasse der Pseudonitrole, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	
C =	60,44	60,18			pCt.
H =	4,30	3,96			„
N =			11,01	11,06	„

Berechnet

für $C_6H_5\,C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}C_6H_5 = C_{13}H_{10}N_2O_3$		für $C_{13}H_{10}N_2O_4$
C =	64,46	60,46 pCt.
H =	4,13	3,87 „
N =	11,57	10,85 „

Die Substanz ist vorsichtig und unter Zuhülfenahme einer sehr langen Kupferspirale zu verbrennen, da sonst braune Stickstoffoxyde in die Absorptionsgefässe übergehen.

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff mehr als das zu erwartende Pseudonitrol; der einfachsten Annahme nach ist derselbe nach Analogie mit den Dinitromethanhomologen der Fettreihe durch weitere Oxydation von primär gebildetem Benzhydrylpseudonitrol $C_6H_5\,C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}C_6H_5$ entstanden und hätte demnach die Formel $C_6H_5\,C<\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}C_6H_5$. Es musste aber auch die Möglichkeit des bei der Reaktion erfolgten Eintrittes einer Nitrogruppe in einen Benzolkern in Betracht gezogen werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Körper der Reduktion unterworfen. Die erstere Annahme als die richtige vorausgesetzt, hatte man ein im Methankohlenstoff substituirtes Diphenylmethan zu erwarten, im letzteren Falle musste man zu einem Abkömmling des Anilins gelangen. Der Versuch hat zu Gunsten des ersteren Falles entschieden.

Löst man die reine Substanz in ca. 30 Th. Eisessig und setzt vorsichtig, so dass die Temperatur nicht über ca. 25° steigt, Zinkstaub hinzu, bis die Erwärmung nur noch träge erfolgt und sich Gasblasen zu entwickeln beginnen, so scheidet sich beim Eingiessen der Reduktionsflüssigkeit, welche ausgeschiedenes Zinkacetat enthält, in viel kaltes Wasser ein weisser krystallinischer Körper aus. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt, abgepresst, zur Trennung von beigemengtem Zinkstaub in Aether gelöst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Krystalle vom Schmelzpunkt des Benzophenonoxims 139—140°,

Dass in der That dieser Körper vorlag, wurde ausser durch die Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen, welche ergab:

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2$ C = NOH
N = 7,36	7,11 pCt.

Das Filtrat von dem Benzophenonoxim wird mit wenig Aether gewaschen, hierauf alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Beim Abdampfen des letzteren hinterbleibt ein nach Benzhydrylamin riechendes Oel, welches rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein schwerlösliches salzsaures Salz liefert. Die ganze Oelmenge wird daher behufs Reinigung in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether gewaschen. Das beim alkalisch machen wieder ausfallende Oel wird in Aether aufgenommen, und aus der aetherischen Lösung nach dem Trocknen derselben durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas gefällt. Der so in feinen Nädelchen erhaltene über Schwefelsäure getrocknete Körper erwies sich als salzsaures Benzhydrylamin vom Schmelzpunkt 270°.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2$ CH NH_2. HCl
Cl = 16,14	16,17 pCt.

Seine Identität wurde ferner nachgewiesen durch Ueberführung in das Platindoppelsalz, welches bei Zusatz von Platinchlorid zu seiner conc. heissen wässrigen Lösung sofort in gelben Krystallen ausfällt und, über Schwefelsäure getrocknet, die geforderte Zusammensetzung $[(C_6H_5)_2$ CH. $NH_2)$. $HCl]_2$ $PtCl_4$ + 2 H_2O zeigt:

Gefunden	Berechnet
H_2O = 4,79	4,44 pCt.
	für wasserfreies Salz
Pt = 25,10	25,07 pCt.

Da der fragliche Dinitrokörper bei der Reduktion also Benzophenonoxim und Benzhydrylamin liefert, enthält er un-

zweifelhaft keine Nitrogruppe im Benzolkern, vielmehr den Komplex N_2O_4 am Methankohlenstoff.

V. Meyer hat bekanntlich den von ihm erhaltenen sekundären Dinitrokörpern die Formeln $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix} > C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$ beigelegt, weil sich so ihre Bildung aus den Pseudonitrolen, welche nach ihm die Gruppe $> C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$ enthalten, also wahre Nitronitrosokörper sind, am ungezwungensten erklärt.[1]). Der Körper aus Benzophenonoxim hätte dann die Konstitution

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$$

und wäre als Diphenyldinitromethan zu bezeichnen. Eine solche Formel erklärt indessen seine Reduktion zu Benzophenonoxim nicht gerade in einfachster Weise und es sei nur angedeutet, dass eine Formel wie

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = N < \begin{matrix} O \\ O\,NO_2 \end{matrix}$$

nicht nur dieser Anforderung gerechter wird, sondern sich auch der Bildung des Körpers bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzophenonoxim besser anpasst.

Bekanntlich reagiren die sekundären Dinitrokörper der Fettreihe bei der Reduktion analog dem Diphenyldinitromethan. Sie liefern zwar keine Oxime, aber die Komponenten derselben, Ketone und Hydroxylamin. Auch für sie käme also die allgemeine Formel $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix} > C = N < \begin{matrix} O \\ O\,NO_2 \end{matrix}$ und in Fortsetzung dieses Gedankens für die Pseudonitrole $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix} > C = N < \begin{matrix} O \\ ONO \end{matrix}$ in Betracht.

Der Einwand, dass die primären Reduktionsprodukte der sekundären Dinitrokörper nicht die Oxime, sondern die Ketone

---

1) V. Meyer und Locher Ann. Chem. Pharm. 180. 147, V. Meyer B. 9. 701.

und Hydroxylamin seien, dass das bei der Reduktion von Diphenyldinitromethan erhaltene Benzophenonoxim also aus vorgebildetem Benzophenon und essigsaurem Hydroxylamin entstanden sei, wurde durch das Experiment widerlegt. 1 Mol. in Eisessig gelösten Benzophenons wurde unter den bei der Reduktion von Diphenyldinitromethan obwaltenden Bedingungen mit 2 Mol., also einem Ueberschusse, von nach Lossen bereitetem Hydroxylaminacetat zusammengebracht und die Lösung 20 Minuten bei einer Temperatur zwischen 25 und 30° gehalten. Beim Eingiessen derselben in kaltes Wasser schied sich ein rasch erstarrendes Oel aus, welches filtrirt und getrocknet den Schmelzpunkt des Benzophenons zeigte. Benzophenonoxim ist demnach ein direktes Reduktionsprodukt des Diphenyldinitromethans.

Die Erwartung aus Propylpseudonitrol in entsprechender Weise bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Acetoxim zu erhalten, wurde allerdings getäuscht, indem Acetoxim wahrscheinlich schon durch Eisessig beim Erwärmen in seine Komponenten Aceton und Hydroxylamin gespalten wird.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Möglichkeit einer verschiedenen Konstitution der Gruppe $>C=N_2O_4$ in dem Diphenyldinitromethan einerseits und den sekundären Dinitrokörpern der Fettreihe anderseits nicht ganz ausgeschlossen scheint. Für diese Möglichkeit spricht der Umstand, dass die letzteren bei gegen 200° liegenden Temperaturen unzersetzt sieden, während das Diphenyldinitromethan sich bereits bei 98° zu zersetzen beginnt. Immerhin sei dieser letztere Körper und entsprechend alle ähnlich konstituirten der Kürze und Einfachheit wegen als Diphenyldinitromethan bezeichnet.

Methylphenyldinitromethan aus Acethophenonoxim.

Nach Feststellung der Bedingungen unter welchen Stickstofftetroxyd in dem oben beschriebenen Sinne auf Benzophe-

nonoxim einwirkt, wurde Acetophenonoxim nochmals der nämlichen Reaktion unterworfen. Letzteres wird nach dem von Auwers[1]) angegebenen Verfahren mit gutem Erfolge dargestellt. Es konnte indess auch bei genauem Einhalten der für die Gewinnung des Diphenyldinitromethans am günstigsten erfundenen Bedingungen, d. i. bei Anwendung von 1 gr. Acetophenonoxim, 0,85 Untersalpetersäure, 20 gr. Eitelaether nach einer Zeitdauer der Einwirkung von 10 Minuten durch Waschen der aetherischen Lösung mit Natronlauge und Abdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers nur ein stark nach Acetophenon riechendes gelbes Oel erhalten werden, welches sich auf keine Weise reinigen liess. Immerhin deuten, abgesehen von den aus dem Verhalten des Benzophenonoxims sich ergebenden Analogieschlüssen, eine Stickstoffbestimmung, sowie die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Oeles darauf hin, dass es der Hauptmenge nach aus Methylphenyldinitromethan $C_6H_5 . C(N_2O_4) CH_3$ besteht. Die stickstoffhaltigen Körper, welche ausserdem in Betracht kommen, also Acetophenonoxim, Phenylaethylpseudonitrol und der später (p. 23) zu erwähnende Hollemann'sche Körper von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5\ CO.\ C = NO \\ C_6H_5\ CO.\ C = NO \end{matrix}$$

stelle ich hier nach ihren Gehalten an Stickstoff vergleichsweise zusammen:

Gefunden:

N = 13,1 pCt.

Berechnet für:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.C=NO \\ C_6H_5.CO.C=NO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = NOH \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C\ (N_2O_4)$$

N = 9,5 | 10,3 | 14,2 pCt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$$

15,5 pCt.

[1]) B. 22. 604.

Der gefundene Stickstoffgehalt kommt also dem des Methylphenyldinitromethans am nächsten und wird durch beigemengtes Acetophenon herabgedrückt. Für diese Auffassung spricht hauptsächlich noch der Umstand, dass das Oel beim Erwärmen bei ca. 60° stark Dämpfe von braunen Stickstoffoxyden entwickelt. Bei weiterem Erhitzen geht es der Hauptmenge nach bei 184—185°, dem Siedepunkt des Acetophenonoxims über. Das Destillat riecht nach Benzaldehyd (Siedepunkt 180°).

Dem Körper kommt nach Analogie mit dem aus Benzophenonoxim erhaltenen Produkt eine der 2 folgenden Konstitutionsformeln zu:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = N - \begin{matrix} O \\ ONO_2 \end{matrix}$$

Ein nach dem Eintropfen von Stickstofftetroxyd in die aetherische Acetophenonoximlösung nach einiger Zeit in geringen Mengen ausfallendes in Wasser leicht lösliches weisses Pulver wurde nicht weiter untersucht.

Durch die vorbeschriebenen Versuche ist gezeigt worden, dass in dem Verhalten von Ketoximen der aliphatischen und der aromatischen Reihe gegen Stickstofftetroxyd kein grundsätzlicher, sondern lediglich ein gradueller Unterschied besteht, indem die ersteren in Pseudonitrole, letztere in die Oxydationsprodukte der Pseudonitrole, in Dinitromethanderivate übergehen. Die folgenden Versuche behandeln die

II. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Aldoxime und Glyoxime.

Von den Glyoximen war, wenigstens an einigen Vertretern in der Benzolreihe, bereits bekannt, dass sie durch Oxydationsmittel wie Ferricyankalium in superoxydähnliche Verbindungen übergeführt werden können. Den ersten derartigen Fall hat

Koreff am β-Naphtochinondioxim festgestellt, indem er dasselbe in das sogenannte Dinitrosonaphtalin von der Konstitution $C_{10}H_6<\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}$ überführte.[1]) β-Diphenylglyoxim lieferte ihm bei der gleichen Reaktion $\begin{matrix}C_6H_5.\,C = N-O\\ C_6H_5.\,C = N-O\end{matrix}$[2]), einen Körper, der später von Auwers und V. Meyer auch aus α-Diphenylglyoxim[3]) dargestellt worden ist.

Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Aldoxime war hingegen zu der Zeit, als ich meine Versuche begann, nichts bekannt. Ich stellte dieselben in der Erwartung an, die Untersalpetersäure werde nicht einfach oxydirend wirken, sondern in analoger Weise, wie aus den Ketoximen Pseudonitrole, aus den Aldoximen die von V. Meyer aufgefundenen Nitrolsäuren erzeugen. In dieser Vermuthung wurde ich allerdings getäuscht.

A. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Aldoxime.[4])

Zu diesen Versuchen wurde zunächst Benzaldoxim verwandt, bei welchem die Bedingungen für die Isolirung des Reaktionsproduktes am günstigsten liegen.

---

[1]) B. 19. 183.

[2]) B. 19. 184.

[3]) B. 21. 804.

[4]) Die im folgenden beschriebenen, auf die Oxydation von α-Benzaldoxim bezüglichen Beobachtungen sind in ausführlicherer Bearbeitung vor kurzer Zeit bereits durch Beckmann B. 22. 1588 bekannt geworden. Indess erwähnt auch Herr Dr. Beckmann, mit welchem ich über diesen Gegenstand korrespondirte, dass die von mir ausgeführten Versuche vollständig unabhängig gemacht und zum Theil schon vor seiner Arbeit vollendet waren.

Diphenylglyoximhyperoxyd $\begin{matrix} C\,H_5.\,C = N-O \\ C\,H_5.\,C = N-O \end{matrix}$ **aus** α**-Benzaldoxim.**

Bringt man zu einer Lösung von 2 gr. α-Benzaldoxim in 30 gr. Aether ca. 1 gr. Stickstofftetroxyd (mehr von letzterem vergrössert die Ausbeute des Reaktionsproduktes nicht), wäscht mit Natronlauge, welche sich hiebei roth färbt, und dunstet nach dem Trocknen mit Chlorcalcium den Aether ab, so hinterbleiben ca. 0,6 gr. prismatische Nadeln, die nach Benzaldehyd riechend, auf Thon getrocknet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 114° zeigen. Die rothe Alkalilösung hinterlässt nach dem Ansäuern und Ausäthern neben gelbem Oele Krystalle, welche ich der Hauptmenge nach für Benzoësäure hielt und nicht weiter untersucht habe.

Der Körper vom Schmelzpunkt 114° erwies sich identisch mit dem Produkt, welches Koreff[1]) durch Oxydation von β-Diphenylglyoxim mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung und Gabriel[2]) aus dem Natriumsalz des Nitrobenzalphtalids $C_6H_4 < \begin{matrix} CONa.\ C\,Na\,(NO_2)\,C_6H_5 \\ CO \end{matrix} > O$ durch Einwirkung von Jod in Jodkaliumlösung erhielt. Beckmann nennt denselben „Azodibenzenylhyperoxyd"; ich möchte diesen Namen indess lieber durch die deutlichere, wenn auch nicht ganz korrekte Bezeichnung Diphenylglyoximhyperoxyd $\begin{matrix} C_6H_5.\ C = N-O \\ C_6H_5.\ C = N-O \end{matrix}$ ersetzt wissen.

Ausser durch eine Stickstoffbestimmung

Gefunden	Berechnet für $C_{14}\,H_{10}\,N_2O_2$
N = 11,99	11,76 pCt.

wurde seine Identität nachgewiesen durch Vergleichung mit einem mir von Herrn Prof. H. Goldschmidt freundlichst

---

[1]) B. 19. 183.

[2]) B. 19. 1147.

zur Verfügung gestellten Präparate des Koreff'schen aus β-Diphenylglyoxim erhaltenen Körpers. Seine Uebereinstimmung mit letzterem wurde ferner dadurch erbracht, dass er sich beim Vergasen in Phenylisocyanat verwandelt, welches ausser an dem charakteristischen Geruche auch daran erkannt wurde, dass es mit Anilin zusammengebracht sofort in symmetrischen Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235° übergeht.

Die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf α-Benzaldoxim vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.\,CH = NOH \\ C_6H_5.\,CH = NOH \end{matrix} + 2O = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.\,C = N{-}O \\ C_6H_5.\,C = N{-}O \end{matrix}$$

Eine analoge Reaktion hat vor einiger Zeit Hollemann beschrieben, indem er Nitrosoacetophenon durch Oxydation mit conc. Salpetersäure in Diphenyldinitrosacyl[1]) überführte,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.\,CH = NOH \\ C_6H_5.CO.\,CH = NOH \end{matrix} + 2O = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CO.\,C = N{-}O \\ C_6H_5.CO.\,C = N{-}O \end{matrix}$$

welches er auch aus Acetophenon und rother rauchender Salpetersäure erhielt.

Da also Stickstofftetroxyd auf α-Benzaldoxim nur in gewöhnlichem Sinne oxydirend wirkte, lag die Vermuthung nahe, andere Oxydationsmittel möchten dieselben Reaktionsprodukte liefern. Es lag am nächsten die

Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung auf Benzaldoxim

zu studiren, da auch die Oxydation der Benzildioxime hiermit durchgeführt worden ist. Dabei zeigte sich, dass die Wirkung dieses Oxydationsmittels zwar in derselben Richtung liegt, aber nicht so weit geht, wie beim Stickstofftetroxyd. Man erhält aus 2 Molekülen Benzaldoxim durch Verlust von nur 2, nicht 4 Wasserstoffatomen, einen Körper von der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Zu seiner Darstellung werden 2 gr. α-Benzaldoxim mit 2 bis

[1]) B. 21. 2837.

3 gr. Aetznatron in ca. 80 gr. Wasser gelöst und hiezu eine conc. Lösung von Ferricyankalium gebracht, b s sich ein Ueberschuss durch bleibende Gelbfärbung der Lösung zu erkennen gibt. Es scheidet sich sofort unter fast gleichzeitigem Auftreten des Geruches nach Benzaldehyd ein weissgelber Körper in feiner Vertheilung aus. Derselbe wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, worin er fast unlöslich ist und nach Beckmann zweckmässig gereinigt, indem man ihn unter schwachem 50° nicht übersteigendem Erwärmen in Chloroform löst und mit Alkohol wieder ausfällt.[1]) Derselbe Körper entsteht übrigens auch, wie ich nachweisen konnte, als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Brom auf Benzaldoxim sowohl in alkalischer als neutraler wässriger Lösung.

Die bei Elementaranalysen erhaltenen Daten weisen ihm die Formel $C_{14} H_{12} N_2 O_2$ zu:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14} H_{12} N_2 O_2$
	I	II	III	
C =	69,66	69,85		70,00 pCt.
H =	5,01	4,98		5,00 „
N =			12,35	11,67 „

Derselbe ist also wahrscheinlich

Benzaldoximhyperoxyd $\begin{matrix} C_6H_5.CH = N—O \\ | \\ C_6H_5.CH = N—O \end{matrix}$

und als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Diphenylglyoximhyperoxyd aus Benzaldoxim zu betrachten, in welches er auch bei weitergehender Oxydation übergeführt werden kann.

Er bildet kleine rechteckige Blättchen vom Schmelzpunkt 105°, ist leicht löslich in Chloroform, schwer bis unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, zersetzt sich schon bei kurzem Stehen an der Luft unter oberflächlicher Gelbfär-

[1]) Nach Beckmann entsteht neben diesem Körper als Hauptprodukt bei der Reaktion ferner Dibenzenylajoxim, Benzoldehyd und Benzolsäure.

bung und Auftreten von Benzaldehydgeruch, ebenso beim Kochen mit Alkohol und Wasser. Löst man ihn durch Erwärmen auf, so erhält man beim Abdunsten des Lösungsmittels feine sternförmig gruppirte Nädelchen oder beiderseits abgestumpfte Stäbchen, welche wie Beckmann nachgewiesen hat, Dibenzenylazoxim der Formel $C_6H_5.\ C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup N-O \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix}C.\ C_6H_5$ darstellen.

Auch aliphatische Aldoxime wurden der Einwirkung von Stickstofftetroxyd unterworfen, die betreffenden Versuche aber wegen der Flüchtigkeit der entstehenden Produkte vorläufig zurückgestellt.

B. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Glyoxime.

Da bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzaldoxim das Oxydationsprodukt der Diphenylglyoxime erhalten werden konnte, war es sehr wahrscheinlich, dass sich das Stickstofftetroxyd auch zur

I. Oxydation des Benzildioxims zu Diphenylglyoximhyperoxyd[1])

$$\begin{matrix} C_6H_5.\ C = N-O \\ | \\ C_6H_5.\ C = N-O \end{matrix}$$

werde verwenden lassen. Ein in diesem Sinne mit α-Benzildioxim angestellter Versuch hat zu Gunsten der Voraussetzung entschieden, also gezeigt, dass sich die Glyoxime bei dieser Reaktion den Ketoximen nicht anreihen, d. i. keine Doppel-Pseudonitrole liefern.

---

1) Diese Oxydation war bereits mit Ferricyankalium durch Koreff B. 19. 184, sowie Auwers und V. Meyer B. 21. 804 studirt und ist gleichzeitig mit mir von Beckmann vermittelst sogen. salpetriger Säure ausgeführt worden. B. 22. 1594.

Obwohl in der Verallgemeinerung der Reaktion an und für sich nichts prinzipiell Neues zu erwarten gewesen wäre, entschloss ich mich dennoch, die

2. Oxydation der Glyoxime der Fettreihe

zu untersuchen und zwar aus folgenden Gründen. Wie weiter unten gezeigt werden soll, lassen sich aus meinen Beobachtungen über die Oxydation des Benzaldoxims und Diphenylglyoxims gewisse Schlüsse ziehen bezüglich der Konstitution der Knallsäure, welche zu bestimmen ja meine ursprüngliche Aufgabe war. Diese Beobachtungen führten nämlich, was hier vorausgeschickt werden soll, zu der Annahme, die Knallsäure sei Glyoximhyperoxyd $\begin{matrix} HC = N—O \\ HC = N—O \end{matrix}$, eine Vermuthung, welche sich vielleicht durch das Verhalten der aliphatischen Glyoxime bei der Oxydation konnte stützen lassen. Die Richtung, in welcher experimentell vorzugehen war, lag auf der Hand.

Da die Darstellung eines Körpers von der Formel $\begin{matrix} HC = N-O \\ HC = N—O \end{matrix}$ besonders unter der begründeten Annahme, er könne mit der Knallsäure identisch sein, auf Schwierigkeiten stossen musste, waren zuerst seine Homologen, d. i. die Oxydationsprodukte alkylirter Glyoxime der Fettreihe darzustellen und zu untersuchen.

Die Oxydation der Glyoximhomologen wurde nach einigen Vorversuchen zumeist mit Stickstofftetroxyd ausgeführt, einmal, weil hiebei die Ausbeute an Oxydationsprodukt am günstigsten ist, sodann weil flüssiges Stickstofftetroxyd zu den bequemsten Oxydationsmitteln gerechnet werden kann. Es kann leicht aus Bleinitrat in beliebigen Mengen völlig rein erhalten und jahrelang in geeigneten Gefässen aufbewahrt werden. Die Oxydation nimmt man mit berechneten Mengen in aetherischer Lösung vor, was bei organischen Körpern grosse Vortheile bietet. Das Oxydationsmittel geht, von gasförmigen

Stickstoffoxyden abgesehen, in salpetrige Säure und Salpetersäure über, welche dem Aether leicht entzogen werden können.

Die zur Darstellung der Glyoximhomologen nöthigen Isonitrosoketone werden nach Ceresole[1]) beziehungsweise nach Pechmann[2]) am zweckmässigsten gewonnen, indem man die Lösung bezw. Mischung des (alkylsubstituirten) Acetessigaethers mit 3 Molekülen 3% Natronlauge, event. unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes, ca. 24 Stunden stehen lässt und dann in bekannter Weise mit Natriumnitrit und Schwefelsäure behandelt.

Oxydation von Methylaethylglyoxim zu Methylaethylglyoximhyperoxyd.

$$CH_3.\,C = N—O$$
$$C_2H_5.\,C = N—O.$$

a) Durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Dieselbe wird, da das entstehende Oxydationsprodukt in Wasser ziemlich leicht löslich ist, aber durch Alkali daraus abgeschieden wird, in stark alkalischer Lösung ausgeführt. 11,2 gr. (1 Mol.) Methylaethylglyoxim werden mit 15 gr. Aetznatron in mässig conc. wässrige Lösung gebracht und mit einer conc. Lösung von 58 gr. (1 Mol. = 56,7 gr.) Ferricyankalium vermischt. Es entsteht sofort eine milchige Trübung durch ein ausgeschiedenes Oel, welches mit Aether (je ¼ Vol.) 3 mal ausgezogen wird. Die aetherische mit Chlorkalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelblich gefärbtes, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt siedet; es hinterbleiben braune Massen und das übergegangene Destillat riecht stechend wie Isocyansäureäther. Es wird daher durch fraktionirte De-

[1]) B. 15 1328.
[2]) B. 21. 1411.

stillation im Vacuum gereinigt. Der grösste Theil desselben geht hiebei zwischen 115° und 116° (uncorr) über, (Bar. 16,5^{mm} Temp. des Bades 135—137°) unter Hinterlassung eines dicken zähen braunen Rückstandes, welcher beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (Bar. 721^{mm}) bei 211° (unsichere Beobachtung) ein farbloses Oel abgibt, welches, vielleicht identisch mit dem ersten Destillat, nicht weiter untersucht wurde.

Eine kleine Menge des Glyoxims war nicht oxydirt worden; aus der alkalischen Lösung wurden nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Aether etwa 0,5 gr. desselben wiedergewonnen.

Die Flüssigkeit vom Siedepunkte 115—116° bei 16,5^{mm} hat die empirische Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_2$

Gefunden		Berechnet für $C_5H_8N_2O_2$
I	II	
C = 46,27		46,87 pCt.
H = 6,23		6,25 „
N =	22,08	21,88 „

entsteht offenbar analog dem Diphenylglyoximhyperoxyd aus Methylaethylglyoxim durch Verlust zweier Wasserstoffatome im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3.\,C = NOH \\ C_2H_5.\,C = NOH \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} CH_3.\,C = N{-}O \\ C_2H_5.\,C = N{-}O \end{matrix}$$

und ist also Methylaethylglyoximhyperoxyd. Dafür spricht auch der Umstand, dass es wie das Diphenylglyoximhyperoxyd beim Vergasen zum Theil in Isocyansäureaether übergeht.

Es bildet ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes, angenehm und charakteristisch riechendes Oel. Dasselbe ist ziemlich, immerhin aber schwer löslich in Wasser, wird aus der conc. Lösung durch Alkalilauge wieder abgeschieden und ist in jedem Verhältnisse mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Seine wässrige Lösung reagirt neutral. Bei der Destillation unter gewöhnlichem

Drucke bleibt auch die reine Substanz nicht ganz unzersetzt, sondern entwickelt den stechenden Isocyanatgeruch; mit Wasserdämpfen geht sie unverändert über. Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die eitelätherische Lösung fällt kein salzsaures Salz.

Wie oben bereits erwähnt, bildet sich das Methylaethylglyoximhyperoxyd in besserer Ausbeute

b) durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Methylaethylglyoxim.

Zu einer Lösung von 5 gr. Methylaethylglyoxim in 50 gr. Eitelaether bringt man 1,8 gr. (1 Mol. = 1,77 gr.) flüssiges Stickstofftetroxyd, lässt die Lösung 20 Minuten stehen und wäscht mit Natronlauge, aus welcher nach dem Ansäuren ca. 1 gr. unveränderten Methylaethylglyoxims wiedergewonnen werden kann. Die aetherische mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach Abdampfen des Aethers 2,7 gr., d. i. auf die 4 gr. in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial berechnet 69 pCt. der theoretischen Ausbeute an Methylaethylglyoximhyperoxyd.

Die Oxydation von Dimethylglyoxim zu Dimethylglyoximhyperoxyd

$$CH_3.\ C = N—O$$
$$CH_3.\ C = N—O$$

verläuft in genau derselben Weise. 14,5 gr. reines Dimethylglyoxim, welches bei 232° unter Verkohlung schmilzt, werden in 200 gr. Eitelaether suspendirt, da es in Aether nur schwierig löslich ist und 7 gr. Stickstofftetroxyd zugegeben, worauf die Lösung sehr rasch erfolgt. Die braune Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen mit Natronlauge gewaschen. Die alkalische Waschflüssigkeit enthält wahrscheinlich unverändertes Dimethylglyoxim, welches beim Ansäuren ausfällt, aber nicht weiter untersucht wurde, während die mit Chlorcalcium getrock-

nete aetherische Lösung nach dem Abdampfen des Aethers 10 gr. gelbes Oel hinterlässt, welches wie das höhere Homologe durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Es geht zum grössten Theil (aus 10 gr. Rohöl 9 gr. reines Destillat) bei 106,5—107,5 (Quecksilberfaden ganz in Dampf, Barom. 14 mm) über; im Kölbchen bleibt ein brauner kohliger Rückstand mit gelben Krystallen durchsetzt, welche nicht weiter untersucht werden.

Das Oel ist Dimethylglyoximhyperoxyd und hat die erwartete empirische Zusammensetzung $C_4H_6N_2O_2$

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_6N_2O_2$
	I	II	
C =	42,15	41,77	42,10 pCt.
H =	5,26	5,22	5,27 „

Es spiegelt in seinen Eigenschaften die des höheren Homologen, ist also eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von demselben eigenthümlichen Geruche. In jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether, löst es sich in ca. 30 Theilen Wasser von 18°. Aus dieser Lösung wird es durch freies und kohlensaures Alkali wieder abgeschieden. Mit den Wasserdämpfen lässt es sich langsam unzersetzt übertreiben, bei gewöhnlichem Drucke (726 mm) siedet es fast völlig unzersetzt bei 222—223° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Das Destillat riecht zwar nach Isocyansäureaether; behandelt man es aber mit concentrirtem Ammoniak und Aether, so hinterlässt die ammoniakalische Flüssigkeit beim Eindampfen keinen Rückstand, während sich in der aetherischen Lösung das reine Oxydationsprodukt findet; also konnte Isocyansäureaether nur in Spuren vorhanden sein.

Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft, bleibt das Dimethylglyoximhyperoxyd unverändert zurück. Dagegen erhält man beim Erhitzen mit alko-

holischem Ammoniak im Rohr auf höhere Temperatur schöne Krystalle, welche indess noch nicht untersucht worden sind.

Oxydation von Monomethylglyoxim.

Bei der Oxydation des Monomethylglyoxims war, wenn die Reaktion wie bei den höheren Homologen verlief, ein Körper von der Formel

$$CH_3.\ C = N—O$$
$$^*H.\ C = N—O$$

zu erwarten. Dieser liess vermuthlich das mit * bezeichnete Wasserstoffatom durch Metalle vertreten und beanspruchte ein grösseres Interesse, da er, vorausgesetzt, die Knallsäure entspreche dem Glyoximhyperoxyd, als das nächste Homologe derselben zu betrachten war.

Der Körper ist bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten worden, da die Reaktion beim Methylglyoxim nicht so glatt verläuft, wie bei den höheren Homologen, sondern ein Gemisch von Oelen liefert, welche auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden können. Immerhin deuten verschiedene Beobachtungen darauf hin, dass der Körper in dem Reaktionsprodukt enthalten ist.

Die Oxydation des Methylglyoxims wurde mit einem Ueberschusse von Stickstofftetroxyd ausgeführt, damit dem Reaktionsprodukte nicht unverändertes Methylglyoxim beigemengt bleibe, welches, da auch das zu erwartende Oxydationsprodukt in Natronlauge löslich sein musste, nicht wie bei den Dialkylderivaten hätte entfernt werden können. Ausserdem hatte ich mich durch Versuche am Dimethylglyoxim überzeugt, dass ein Ueberschuss von Stickstofftetroxyd ohne Einfluss auf den Reaktionsverlauf ist. Zur Oxydation des Methylglyoxims wurden 15 gr. in 280 gr. Eitelaether gelöst und mit 12 gr. Stickstofftetroxyd versetzt, wobei, da die aetherische Lösung anfänglich heftig Gas entwickelte, gekühlt

werden musste. Nach 12stündigem Stehen wurde, da das Oxydationsprodukt in Wasser leicht, aber in Sodalösung kaum löslich ist, mit conc. Sodalösung gewaschen, bis sich dieselbe nicht mehr roth färbte.[1]) Nach Abdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers hinterbleibt ein bewegliches

In Wasser lösliches Oel

(ca. 12 gr.). Es hat einen dem Methylaethyl- und Dimethylglyoximhyperoxyd ähnlichen, nebenbei aber stechenden Geruch und beginnt sich beim Stehen alsbald unter Blasenentwicklung und Auftreten von Blausäuregeruch langsam zu zersetzen. Auf dem Wasserbade entwickelt es stechend riechende Gasblasen und lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren.

Vorgenommene Elementaranalysen des nochmals mit Chlorcalcium getrockneten Oeles lieferten zwar unter sich übereinstimmende Daten, die sich indess zur Aufstellung einer Konstitutionsformel nicht verwerthen liessen und darauf hindeuteten, dass das analysirte Oel kein einheitlicher Körper sei.

Verschiedene Versuche, dasselbe in besser charakterisirte Derivate überzuführen und durch diese einen Aufschluss über seine Zusammensetzung zu erhalten, ergaben vorläufig kein befriedigendes Resultat. Zwar entstand durch Natron ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz; dasselbe verschmierte indess sehr rasch. Durch Natriumaethylat entstand in alkoholischer Lösung anscheinend dasselbe Salz als gelbes Pulver, welches beim Erhitzen heftig verzischte. Allein die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen trockenen Salzes gab keine brauchbaren Resultate; und schliesslich war auch die Menge desselben nur gering. Die Untersuchung dieses Oxyda-

[1]) Dampft man die aetherische Lösung, ohne sie vorher mit Soda zu waschen, auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein stechend riechendes Oel, in dem sich nach 1—2 Tagen weisse Krystallnadeln ansetzen. Dieselben sind weiter unten näher beschrieben.

tionsproduktes ist daher vorläufig zurückgestellt worden und zunächst der oben (p. 32 Anm.) erwähnte

Feste krystallinische Körper,

welcher ebenfalls aus Methylglyoxim und Stickstofftetroxyd entsteht, studirt worden. Derselbe wird dann gebildet, wenn man die nach Zutropfen von Untersalpetersäure zu einer aetherischen Methylglyoximlösung erhaltene Flüssigkeit nach 12stündigem Stehen, ohne vorher mit Sodalösung zu waschen, auf dem Wasserbade eindampft, bis sich keine Blasen mehr entwickeln und das erhaltene Oel einige Tage stehen lässt; er entsteht aber nur in sehr geringer Menge und wird, wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln ausser Acht lässt, mitunter gar nicht erhalten. Am sichersten verfährt man so, dass man das nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibende Oel auf dem Wasserbade vorsichtig weiter erhitzt, sobald aber die eintretende Entwicklung brauner stechender Dämpfe anfängt lebhafter zu werden, augenblicklich mit Eiswasser kühlt. Geschieht dies nicht, so erfolgt bisweilen plötzlich unter massenhafter Entwicklung brauner Dämpfe eine explosionsartige Zersetzung. Man fährt mit dem Erwärmen auf dem Wasserbade unter zeitweiser Kühlung fort, bis sich fast keine Blasen mehr entwickeln, löst das erhaltene Oel in Aether und wäscht mit Natronlauge, worin der krystallisirende Körper unlöslich ist. Beim Abdunsten des Aethers wird er in von Oel durchtränkten Nädelchen erhalten, die sich nach dem Abpressen auf Thon leicht durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol reinigen lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung und Entwicklung brauner Dämpfe bei 107—108° und sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether.

Die Verbrennung ist vorsichtig und unter Zuhülfenahme einer langen Kupferspirale auszuführen, da sonst braune Dämpfe von Stickstoffoxyden in die Absorptions-

gefässe übergehen. Die erhaltenen Daten, welche indess der Kontrole noch bedürfen[1]), weisen dem Körper die Formel $C_3H_3N_3O_5$ zu:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_3H_3N_3O_5$	$C_6H_8N_6O_{10}$
C =	22,3		22,4	22,2 pCt.
H =	2,5		1,9	2,4 „
N =		25,7	26,0	25,9 „

denn, wenn gleich die gefundenen Werthe besser auf die Formel $C_6H_8N_6O_{10}$ stimmen, ziehe ich vorläufig die erst erwähnte schon an sich einfachere vor. Durch diese kann der Körper nämlich gedeutet werden als

Nitrat des Methyloxyglyoximhyperoxyds $CH_3.C=N-O$ / $NO_2.O.C=N-O$

was mit seiner Entstehung aus Methylglyoxim durch energische Einwirkung von Stickstofftetroxyd sowie mit seiner Unlöslichkeit in Natronlauge übereinstimmt.

Die besprochenen Reaktionen des Methylglyoxims zeigen, was auch zu erwarten stand, dass hier die Reaktion keineswegs so glatt verläuft, wie bei den höheren Homologen. Es werden schwer von einander zu trennende ölige Produkte höchst zersetzlicher Natur erhalten und es erscheint deshalb zweckmässig, die Reaktion zunächst am Monophenylglyoxim zu verfolgen, da die hier zu erhaltenden Körper wahrscheinlich fest und in Folge dessen leichter zu reinigen sein werden.

Schliesslich sei noch ein

Körper $C_6H_9N_3O_3$

erwähnt, der zwar in keiner engeren Beziehung zu den eben besprochenen Substanzen steht, welcher indess an Stelle von

[1]) Dieselbe wurde aus Mangel an Substanz noch nicht ausgeführt.

Methylglyoxim aus Isonitrosoaceton bei geringer Veränderung der Reaktionsbedingungen erhalten wird und deshalb gerade an dieser Stelle einiges Interesse verdienen dürfte.

Bei der Darstellung von Dialkylglyoximen wurden stets concentrirte wässrige Lösungen von Isonitrosoketon und salzsaurem Hydroxylamin gemischt und aufgekocht. Beim Erkalten schied sich das entsprechende Glyoxim nahezu rein aus. Bei der Darstellung von Methylglyoxim änderte ich das Verfahren insofern, als siedende concentrirte Lösungen der Ingredientien zusammengebracht wurden. Hiebei blieb die Flüssigkeit durch die freiwerdende Reaktionswärme noch einige Zeit im kräftigen Sieden, schied indess beim Erkalten und längerem Stehen kein Methylglyoxim aus. Erst beim Neutralisiren der stark sauren Lösung mit Natron fiel in reichlicher Menge ein gelbliches Pulver, welches filtrirt und getrocknet bei seiner Schwerlöslichkeit in Aether von etwas beigemengtem Methylglyoxim durch Auswaschen mit Aether leicht getrennt werden konnte. Auch dem Filtrat wurde durch Aether noch eine ziemliche Menge Methylglyoxim entzogen. Aus 32 gr. rohem öligem Isonitrosoaceton entstanden ca. 8 gr. Methylglyoxim und ca. 18 gr. des neuen Körpers, welchen man auch neben Methylglyoxim in etwa gleicher Menge wie dieses erhält, wenn concentrirte Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin kalt vermischt und dann zum Sieden erhitzt werden.

Er ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich in geringer Menge in siedendem Alkohol, ebenso in ca. 500 Th. siedenden Wassers und wird aus letzterem in Gestalt weisser verfilzter Nädelchen erhalten. Diese bräunen sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 180 und 200° und verpuffen zwischen 238 und 247°, indem ein Theil der verkohlten Substanz aus dem Schmelzröhrchen herausgeschleudert wird. In verd. Mineralsäuren, in Natronlauge und Natriumkarbonat löst sich die Substanz mit grosser Leichtigkeit und kann durch Neutralisation wieder aus-

gefällt werden. Mit gleicher Leichtigkeit wird sie von verdünntem Ammoniak aufgenommen, bleibt aber beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder beim Eindunsten derselben über concentrirter Schwefelsäure unverändert zurück.

Elementaranalysen des rohen (I und III) und des aus Wasser umkrystallisirten (II und IV) Körpers führen zu der einfachsten Formel C_2H_3NO, welche indess in Anbetracht seiner Darstellung aus Isonitrosoaceton und seiner Eigenschaften mindestens zu verdreifachen ist: $C_6H_9N_3O_3$

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$
	I	II	III	IV	
C =	42,28	42,68			42,10 pCt.
H =	5,67	5,58			5,26 „
N =			24,05	24,68	24,55 „

Der Körper entsteht demnach im einfachsten Falle aus 2 Mol. Isonitrosoaceton und 1 Mol. Hydroxylamin nach der Gleichung: $2\,C_3H_5NO_2 + NH_2OH = 2\,H_2O + C_6H_9N_3O_3$.

Sein

Salzsaures Salz $C_6H_9N_3O_3$. HCl

wird bereitet, indem man die trockene Substanz in ca. 50 Theilen Eitelaether suspendirt und Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Die Substanz sintert zu einer breiigen Masse zusammen, aus welcher nach einigen Stunden glänzende Nädelchen anschiessen. Nach 1—2 Tagen ist die Masse ganz in einen harten Krystallkuchen verwandelt, welcher das in Eitelalkohol ziemlich leicht lösliche salzsaure Salz von der obigen Formel darstellt

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$. HCl
	I	II	
Cl. =	17,15		17,11 pCt.
N =		20,03	20,28 „

Dasselbe schmilzt zwischen 112 und 113° und verpufft bei höherer Temperatur. Durch Wasser wird es unter Zurücklassung des ursprünglichen Körpers zersetzt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers nach Raoult wurde wegen der Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in Phenollösung ausgeführt. Hierzu diente der Beckmann'sche Apparat[1]) nebst Beckmann'schem in $^1/_{100}$ Grade eingetheiltem Thermometer.

Die Molekulardepression (per Gramm-Molekül in 100 gr. Gemisch) für Phenol ergibt sich aus der van't Hoff'schen Formel $0{,}01976.\frac{T^2}{w}$ (w = latente Schmelzwärme für Phenol = 25, Petterson) für ein bei 38° schmelzendes Phenol zu ca. 76.

Eykman[2]) hat gezeigt, dass Substanzen der verschiedensten Konstitution, auch Oxime, Zahlenwerthe liefern, die mit der berechneten Konstanten gut übereinstimmen; nur in wenigen Fällen (Alkaloide, Zuckerarten) hatten sich geringe Abweichungen ergeben. Auch von mir zu dem Zwecke angestellte Versuche, mich mit der Methode vertraut zu machen, lieferten auf die berechnete Konstante gut stimmende Werthe und zeigten, dass auch Körper vom Charakter der Glyoxime keine Ausnahme machen.

Phenol	Gelöste Substanz in Gr.	Prozent-Gehalt	Erniedrigung in Celsius-Graden.	Molec. Depr. (p. Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
m-Dinitrobenzol $C_6H_4N_2O_4$ = 168				
15,49	0,0678	0,436	0,20	77,1
„	0,0743	0,999	0,43	79,2
„	0,1338	1,751	0,80	76,7
Fluoren $C_{13}H_{10}$ = 166				
15,72	0,0628	0,398	0,19	79,2
„	0,0766	0,879	0,41	77,3
Methylglyoxim $C_3H_5O_2O_2$ = 102				
14,80	0,1016	0,682	0,52	77,7

[1]) Zeitschrift f. phys. Ch. II 639.

[2]) Ebendas. II 966, IV 501.

Phenol	Gelöste Substanz in Gr.	Prozent-Gehalt	Erniedrigung in Celsius-Graden	Molecular-Gewicht[1])
Körper vom Verpuffungspunkt 238—247° aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin.				
19,68	0,1201	0,606	0,30	154
„	0,0904	1,058[2])	0,53	152
15,65	0,0668	0,425	0,22	147
„	0,0745	0,859[2])	0,46	148

Gefunden				Mittel
I	II	III	IV	
154	152	147	148	150

Der Körper hat demnach das der Formel $C_6H_9N_3O_3$ entsprechende Molekulargewicht 171, von welchem der gefundene Mittelwerth 150 um 12% abweicht, eine Differenz, welche die erlaubten Fehlergrenzen nicht überschreitet. Vermuthungen über seine Konstitution halte ich aus Mangel an Belegen vorläufig zurück.

Erwähnt sei noch, dass bald, nachdem ich den Körper erhalten, Müller und Pechmann[3]) eine Beobachtung bekannt machten, wonach aus Phenylglyoxal und Hydroxylamin ein Körper von der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$ erhalten wird, welcher seiner empirischen Zusammensetzung und wahrscheinlich auch seiner Bildungsweise nach dem von mir aus Isonitrosoaceton erhaltenen vollkommen entspricht.

---

[1]) Berechnet unter Zugrundelegung der Molekular-Depressions-Konstanten 76.

[2]) Stärkere Konzentrationen anzuwenden ging wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht an.

[3]) B. 22. 2560

Betrachtungen über die Konstitution der Knallsäure.

Wie bereits Eingangs erwähnt, ist die Auffassung der Knallsäure nach Kekulé als Nitroacetonitril gegenwärtig zu verlassen. Vielmehr entspricht das Verhalten derselben, besonders ihr Zerfall in Ameisensäure und Hydroxylamin durch Salzsäure der Auffassung Steiner's im Sinne der Formel $\begin{matrix} C=NOH \\ | \\ C=NOH \end{matrix}$ Jedoch auch bei dieser bleiben einige Schwierigkeiten bestehen. Vor allem begreift man nicht recht, wie sich aus Aethylalkohol durch Oxydation ein Körper mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bildet. Den Vorzug verdiente wohl aus diesem Grunde die Annahme von Divers, nach welcher die Knallsäure als Oxyglyoximanhydrid $\begin{matrix} HO.\ C = N \\ H.\ C = N \end{matrix}\!\!>\!O$ zu betrachten ist. Beide Formeln würden als Zwischenprodukt wohl Glyoxim voraussetzen; allein gerade bei dieser Annahme würde durch weitere Oxydation des Glyoxims weder die Steiner'sche noch die Divers'sche, sondern eine andere Konstitution für Knallsäure viel wahrscheinlicher werden.

Stellen wir Glyoxim, Benzaldoxim und Diphenylglyoxim vergleichsweise neben einander

	C_6H_5	C_6H_5
	|	|
H C=NOH	HC=NOH	C=NOH
|	|	|
H. C=NOH	H.C=NOH	C=NOH
	|	|
	C_6H_5	C_6H_5

und bedenken, dass

1) bei der Oxydation von 2 Mol. Benzaldoxim zuerst nicht die 2 an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, sondern die an Sauerstoff gebundenen entfernt werden, was gegen Steiner's Formel spricht, dass
2) bei der Oxydation von Diphenylglyoxim nicht Anhydridbildung eintritt, welche erst bei mehrstündigem Er-

hitzen mit Wasser oder Alkohol auf ca. 230° erfolgt[1]), sondern vielmehr Diphenylglyoximhyperoxyd entsteht, was gegen Divers' Formel spricht,

so wird das gleiche für die Oxydation des Glyoxims ebenfalls viel wahrscheinlicher sein. Es wird durch Oxydation schwerlich Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, auch nicht Wasserentziehung unter Anhydridbildung eintreten, sondern vielmehr eine Hyperoxydbindung durch Verlust der Hydroxylwasserstoffatome der Oximgruppen. Die 3 Körper werden analoge (primäre) Oxydationsprodukte liefern

$$\begin{array}{lll} & C_6H_5 & C_6H_5 \\ H.C=N-O & HC=N-O & C=N-O \\ H.C=N-O & H.C=N-O & C=N-O \\ & C_6H_5 & C_6H_5 \end{array}$$

Das so entstandene Glyoximhyperoxyd $\begin{array}{l} HC=N-O \\ | \quad\quad | \\ HC=N-O \end{array}$ wäre hiernach Knallsäure, und in der That entspricht nicht nur die Entstehung, sondern auch das Verhalten der Knallsäure dieser Auffassung noch besser als derjenigen von Steiner und Divers.

1) Erstens ist wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass ein solcher Körper saure Eigenschaften besitzen und seine 2 Wasserstoffatome durch Metalle vertreten lassen wird. So hat z. B. Schramm sehr wahrscheinlich gemacht, dass in den Silbersalzen des Glyoxims $\begin{array}{l} HC=N-OH \\ | \quad\quad | \\ HC=N-OH \end{array}$ und Methylglyoxims $\begin{array}{l} CH_3.C=N-OH \\ H.C=N-OH \end{array}$ die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Silber vertreten werden.[2]) Auch konnte ja aus dem Oxydationsprodukt

---

[1]) Auwers und V. Meyer B. 21. 810.

[2]) B. 16. 182.

des Methylglyoxims, wie p. 32 erwähnt, ein explosives Natriumsalz erhalten werden.

2) Die Entstehung von Hydroxylamin durch Salzsäure ist zwar nicht so einfach zu formuliren, hat aber ihr Analogon in der Beobachtung von Hollemann, dass bei Behandlung des Körpers

$$C_6H_5.\ CO.\ C = N{-}O$$
$$C_6H_5.\ CO.\ C = N{-}O$$

mit conc. Salzsäure Hydroxylamin entsteht[1]). Diese „Diphenyldinitrosacyl" genannte Substanz erscheint hiernach der Knallsäure analog konstituirt und so wird auch diese als Glyoximhyperoxyd Hydroxylamin liefern.

3) Drittens aber wird ein Körper von der Formel

$$H.\ C = N{-}O \qquad C_6H_5.\ C = N{-}O$$
$$H.\ C = N{-}O \quad \text{genau so, wie} \quad C_6H_5.\ C = N{-}O$$

beim Vergasen in Phenylisocyanat $CO.\ NC_6H_5$ übergeht, mit noch grösserer Leichtigkeit in 2 Mol. Isocyansäure CO. NH zerfallen und so natürlich auch leicht Harnstoff- und Guanidinderivate liefern können, wie das von der Knallsäure bekannt ist; desgleichen auch zur Bildung von Blausäure befähigt sein.

4) Viertens bedenke man, dass in den eben angeführten und einigen von mir neu dargestellten Substanzen

$$C_6H_5.\ CO.\ C = N{-}O \qquad C_6H_5.\ C = N{-}O \qquad CH_3.\ C = N{-}O$$
$$C_6H_5.\ CO.\ C = N{-}O' \qquad C_6H_5.\ C = N{-}O' \qquad CH_3.\ C = N{-}O$$
$$CH_3.\ C = N{-}O \qquad CH_3.\ C = N{-}O$$
$$C_2H_5.\ C = N{-}O' \qquad NO_2.O.\ C = N{-}O'$$

auch im Naphtochinondioximhyperoxyd etc. Derivate ein und desselben Ringes

$$-C{=}N{-}O$$
$$-C{=}N{-}O$$

[1]) B. 21. 2836.

vorliegen, desselben Ringes, der in der Knallsäure nach meiner Auffassung in einfachster Form vorhanden ist. Auch dadurch wird indirekt diese Formel der Knallsäure bevorzugt; sie erscheint nicht mehr als völlig isolirte Substanz, wie sie im Sinne der Formel

$$\begin{matrix} C = NOH \\ \| \\ C = NOH \end{matrix}$$

auch jetzt noch wäre; vielmehr erscheinen alsdann die obigen Körper als Aether bezw. Säurederivate der Knallsäure, womit auch die Eigenschaften derselben völlig übereinstimmen.

Der eigentliche Beweis für meine Auffassung würde geliefert werden, wenn es gelänge, das Glyoxim selbst durch Oxydation in Knallsäure bezw. deren Salze zu verwandeln und wenn die letzteren durch Einwirkung von Jodalkylen in die von mir dargestellten Knallsäureaether übergeführt werden könnten.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime der Fettreihe entstehen Pseudonitrole, z. B.:

Propylpseudonitrol aus Acetoxim,
Butylpseudonitrol aus Methylaethylketoxim,
Amylpseudonitrol aus Diaethylketoxim,
Octylpseudonitrol aus Methylhexylketoxim,

auf Ketoxime der aromatischen Reihe die Oxydationsprodukte der Pseudonitrole, nämlich Dinitromethanderivate, z. B:

Diphenyldinitromethan aus Benzophenonoxim,
Methylphenyldinitromethan aus Acetophenonoxim.

2. α-Benzaldoxim geht bei Einwirkung von Stickstofftetroxyd über in Diphenylglyoximhyperoxyd, bei Einwirkung von Ferricyankalium in Benzaldoximhyperoxyd.

3. Die Glyoxime der Fettreihe liefern analog dem Diphenylglyoxim bei Einwirkung von (Ferricyankalium oder) Stickstofftetroxyd superoxydartige Körper, z. B.:

Methylaethylglyoximhyperoxyd aus Methylaethylglyoxim,
Dimethylglyoximhyperoxyd aus Dimethylglyoxim,
Monomethylglyoximhyperoxyd (nicht isolirt) und Nitrat des Methyloxyglyoximhyperoxyds aus Monomethylglyoxim.

4. Aus Monomethylglyoxim und salzsaurem Hydroxylamin entsteht unter geeigneten Bedingungen ein Körper $C_6 H_9 N_3 O_3$ von noch unbekannter Konstitution.

5. Die Oxydation des Benzaldoxims und der Glyoxime führt nach einer kritischen Betrachtung der bisher für die hypothetische Knallsäure aufgestellten Konstitutionsformeln zu der Annahme, dieselbe sei Glyoximhyperoxyd.